

553, 733

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年11月11日 (11.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/096908 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 27/24 // 27/24, 55:00, 23:28 (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/005578

(22) 国際出願日: 2004年4月19日 (19.04.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-122483 2003年4月25日 (25.04.2003) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 鎌淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 鈴木 稔之 (SUZUKI, Takeyuki) [JP/JP]; 〒6760026 兵庫県高砂市高砂町沖浜町4-3-21 Hyogo (JP).

(74) 共通の代表者: 鎌淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION); 〒5308288 大阪府大阪市北区中之島3丁目2-4 Osaka (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

A1

(54) Title: CHLORINATED VINYL CHLORIDE RESIN COMPOSITION

WO 2004/096908

(54) 発明の名称: 塩素化塩化ビニル系樹脂組成物

(57) Abstract: A chlorinated vinyl chloride resin composition which comprises 100 parts by weight of a chlorinated vinyl chloride resin obtained from a vinyl chloride resin through post-chlorination to a chlorine content of 62 to 70 wt.% and, compounded therewith, 2 to 9 parts by weight of an MBS resin and 0.5 to 3 parts by weight of a chlorinated polyethylene. This composition gives injection moldings, such as joints, excellent in heat resistance, impact strength, moldability, and surface properties.

(57) 要約: 塩化ビニル系樹脂を塩素含有量が62～70重量%に後塩素化して得られる塩素化塩化ビニル系樹脂 100重量部に対して、MBS樹脂を2～9重量部、塩素化ポリエチレンを0.5～3重量部配合してなる塩素化塩化ビニル系樹脂組成物であり、これにより耐熱性、耐衝撃強度、成形性、および表面性に優れた繊手等の射出成形体が得られる。

明細書

塩素化塩化ビニル系樹脂組成物

技術分野

本発明は、塩素化塩化ビニル系樹脂組成物、特に衝撃強度、耐熱性と成形性の
5 バランスに優れ、しかも継手等に射出成形したとき、表面性が良好な塩素化塩化
ビニル系樹脂組成物に関する。

背景技術

塩素化塩化ビニル系樹脂の成形物は、耐熱性が高いという特徴を有し、従来の
10 塩化ビニル系樹脂の成形物では加熱変形するために使用できないような比較的の高
温での用途に用いられている。例えば、塩化ビニル系樹脂成形物よりも熱変形温
度が20～40℃も高いことを利用して、熱水用パイプおよびその継手としてあ
るいは、熱のかかる家電用のシート用などが挙げられる。

一方、塩素化塩化ビニル系樹脂の成形物は、耐衝撃性が弱いことが知られて
いる。耐衝撃性が悪いことにより、塩素化塩化ビニル系樹脂パイプのパイプカッタ
ーによる切断時に、パイプがきれいに切れずに、欠けや割れを生じたりすること
がある。また、このような欠点によって、継手、シート、あるいは板においても
、切削等により割れが発生することがあるため、耐衝撃性を向上した塩素化塩化
ビニル系樹脂の成形物が望まれている。この耐衝撃性を改善するために、カナダ
20 特許722,769により塩素化塩化ビニル系樹脂組成物にABS樹脂を配合す
ることが知られており、また米国特許3,646,163により塩素化塩化ビニ
ル系樹脂組成物においてMBS樹脂を配合することが知られている。しかし、こ
れらの配合では耐衝撃性の向上効果はあるが、成形時の溶融粘度が高いため、焼
け等の成形性の問題があった。更に、これらの配合で継手等の射出成形をした場
25 合は、表面の曇りの問題も発生し、良好な表面性を有する成形体が得られないと
いう問題もあった。

一方で、成形時の溶融粘度を低下させて成形性を改善するために、特公昭4
9-18102では、塩素化塩化ビニル系樹脂組成物においてABS樹脂及び/

又はMBS樹脂と塩素化ポリエチレンを配合することを提案しており、また米国特許5,194,471は、ASTM D 2846記載のパイプの低温での落錘強度向上させる目的で、塩素化塩化ビニル系樹脂組成物において所定のShore D硬度をもつABS樹脂と塩素化ポリエチレンを配合することを提案している。これらの塩素化塩化ビニル系樹脂組成物においては、焼け等の成形性が改良され、耐衝撃性の向上効果も見られるものの、これらの配合を継手等の射出成形に適用した場合には、成形体表面の曇りの問題が解決されず、耐熱性、衝撃強度と成形性を保持したまま、しかも継手等の射出成形において良好な表面性が得られる塩素化塩化ビニル系樹脂組成物が望まれてきた。

また更に、口径10インチの継手の様に、成形品重量が約3kg以上にもなる様な大型射出成形品の場合には、その肉厚効果によって衝撃強度をある程度保持できる為、衝撃強度よりも耐熱性、成形性、表面性が特に重視される。この様な大型射出成形では、射出成形時のノズルでの剪断発熱による表面性異常が発生し易くなるし、大型成形品であるが故に極めて良好な成形性が必須要件となる。しかるに、従来公知の組成物は成形性が劣り、表面性の悪化（曇り）を伴うという表面性に重大な問題点があり、耐熱性、成形性、表面性に優れた塩素化塩化ビニル系組成物が望まれてきた。

発明の開示

本発明の目的は、耐熱性、耐衝撃強度と成形性を保持したまま、継手等の射出成形において良好な表面性が得られる塩素化塩化ビニル系樹脂組成物を提供することにある。また、大型射出成形物の様に、肉厚効果によって衝撃強度が維持される用途において、成形性、表面性に優れる塩素化塩化ビニル系樹脂組成物を提供することにある。

本発明者らは、塩素化塩化ビニル系樹脂組成物について種々検討をおこない、これまで見逃されてきた衝撃強化剤、塩素化ポリエチレン、塩素化塩化ビニル樹脂の平均重合度、及び必要に応じて加えられるアクリル系塩化ビニル加工性改良用樹脂の組み合わせが継手等の射出成形用塩素化塩化ビニル系樹脂組成物の配合

物として、思いの外に、耐熱性、耐衝撃強度と成形性を保持したまま、良好な表面性が得られる効果があることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、1) 塩化ビニル系樹脂を塩素含有量が62～70重量%に後塩素化して得られる塩素化塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、MBS樹脂を2～9重量部、塩素化ポリエチレンを0.5～3重量部、配合してなる射出成形に適した塩素化塩化ビニル系樹脂組成物に関し、更に、2) 前記1の配合に、更に、アクリル系の塩化ビニル加工性改良用樹脂を0.5～3重量部配合してなる塩素化塩化ビニル系樹脂組成物、3) 平均重合度が650以下の塩化ビニル系樹脂を塩素含有量が67～69重量%に後塩素化して得られる塩素化塩化ビニル系樹脂を用いることを上記の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物、4) MBS樹脂のブタジエン含有量が60重量%以上である上記の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物、5) 塩素化ポリエチレンの塩素含有量が20～45重量%である上記の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物、6) アクリル系の塩化ビニル加工性改良用樹脂がポリメチルメタクリレートを主成分とし、0.4グラムをベンゼン100mlに溶かしたときの、30°Cでの比粘度が1.5を上回らないことを特徴とする上記の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物、7) 5kg苛重でのVicat軟化点が105°C以上であること上記の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物、8) 塩素化塩化ビニル系樹脂100部に対するポリブタジエン含有量が1重量部以上6重量部以下である上記2～7のいずれかの塩素化塩化ビニル系樹脂組成物、9) 耐熱継手に使用される上記の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物、に関するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明で用いられる塩素化塩化ビニル系樹脂は、通常、原料として塩化ビニル系樹脂を用い、同塩化ビニル系樹脂を水性媒体中に分散した状態で塩素を供給し、それに水銀灯を照射するか、加熱塩素化するか、触媒の存在下で塩素化するなど水性媒体中で塩素化する方法、塩化ビニル系樹脂を気層中、水銀灯の照射下で塩素化を行うなど気層中で塩素化する方法などにより製造される。

原料である塩素化前の塩化ビニル系樹脂の平均重合度は、通常1500以下、

好ましくは 650 以下であり、しかも 400 以上であることが好ましい。また、
塩素化塩化ビニル系樹脂の塩素化度は通常 62～70 重量%、好ましくは 67～
69 重量%である。平均重合度が 1500 を超えると加工性が悪く、平均重合度
が 400 より下回ると耐衝撃物性が低下する傾向が見られて、好ましくない。
また、塩素化度が 62 重量%以下であると、十分な耐熱性を有する組成物が得られ
ず、一方、塩素化度が 70 重量%を越えると、溶融粘度が高くなり、樹脂組成物
の加工に技術的な困難を伴うので好ましくない。

平均重合度と塩素化度の組み合わせとしては、平均重合度を 650 以下で、塩
素化度を 67～69 重量%とすることにより、特に表面性が良好で、耐熱性の高
い射出成形用途の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物が得られるので更に好ましい。

原料の塩化ビニル系樹脂としては、塩化ビニルの単独重合体、および塩化ビニ
ルと他の共重合可能な单量体、例えば、エチレン、プロピレン、酢酸ビニル、塩
化アリル、アリルグリシジルエーテル、アクリル酸エステル、ビニルエーテル等
との共重合体を包含する。

本発明は、塩素化塩化ビニル系樹脂 100 重量部に対して、MBS 樹脂を 2～
9 重量部、塩素化ポリエチレンを 0.5～3 重量部含んでなる射出成形用途の塩
素化塩化ビニル系樹脂組成物である。

上記の MBS 樹脂とは、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン系重合体
のことであり、2～9 重量部を用いることを特徴とし、好ましくは 2～7 重量部
、更に好ましくは 2～5 重量部を用いる。MBS 樹脂の配合量が 2 重量部未満だ
と、成形品の耐衝撃物性が低下し、9 重量部を越えると、塩素化塩化ビニル系樹
脂が持つ特性である耐熱性が低下する。MBS 粒子として、鐘淵化学工業株式会
社製の B56, B564, B12, B22, B31, B52, B58 やクレハ株
式会社製の BT AIIIN X 等が知られている。

一般に、MBS 樹脂は、衝撃強度を高く維持する為に添加するが、その衝撃強
度は塩素化塩化ビニル系樹脂に対するポリブタジエン含有量に概ね依存する。逆
に耐熱性、成形性は、ポリブタジエン含有量に依存して低下する傾向にある。そ
こで、MBS 樹脂中に含まれるブタジエン含有量に留意してこれらの特性バラン

スをとることが、好ましい。本願発明におけるポリブタジエン含有量は本発明の本質を損なわない範囲であれば特に制約は無いが、その好ましい範囲は、塩素化塩化ビニル系樹脂に対して1重量%以上6重量%以下であり、より好ましくは1.5重量%以上5重量%以下であり、さらに好ましくは、1.8重量%以上4重量%以下であり、特に好ましくは、2重量%以上3.5重量%以下である。塩素化塩化ビニル系樹脂に対するポリブタジエン含有量が1重量%以上6重量%以下の範囲にあれば、成形品の耐衝撃性と耐熱性のバランスがとれるため好ましい。また、塩素化塩化ビニル系樹脂に対するポリブタジエン含有量が1.5重量%以上5重量%以下、更に好ましくは1.8重量%以上4重量%以下、特に好ましくは2.0重量%以上3.5重量%以下の範囲にあれば、成形品の耐衝撃性と耐熱性に加えて、塩素化塩化ビニル系樹脂組成物の流動性が優れるために、好ましい。

上記のMBS樹脂のうち、樹脂中のブタジエン含有量が60重量%より大きいMBS樹脂を用いると、成形体の耐熱性を保持しながら耐衝撃性が向上して好ましい。このようなMBSとして、鐘淵化学工業株式会社製のB56, B564や15 クレハ株式会社製のBT AIIIN X等が知られている。

本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物は、上記のMBS樹脂に加えて、塩素化ポリエチレンを含んでなる。

本発明で、塩素化ポリエチレンとは、塩素含有量20～45重量%、好ましくは30～40%の後塩素化ポリエチレンであり、これらの塩素化ポリエチレンとしてダイソー社製のH135、Dupont Dow Elastomer社製のTyrin3615, Tyrin3611あるいは昭和电工社製のエラスレン301A等が知られている。塩素含有量が20%以下であると、組成物の耐熱性が低下し、塩素含有量が45%を越えると、組成物の加工に技術的困難を伴う。

本発明では上記の塩素化ポリエチレン0.5～3重量部を含有することが必須である。これにより耐熱性を維持したままで、耐衝撃性が極めて優れると同時に、溶融加工特性が極めて優れた、塩素化塩化ビニル系樹脂組成物が得られる。配合する塩素化ポリエチレンの量が0.5重量部未満だとパイプの耐衝撃物性が一段には向上せず、3重量部を越えると塩素化塩化ビニル系樹脂の持つ特性である

耐熱性が低下する。上記塩素化ポリエチレンの含有量が1～3重量部のとき、上記特性が顕著に発揮されるので好ましい。

本発明では、表面性の改良にアクリル系の塩化ビニル加工性改良用樹脂を用いることが好ましい。アクリル系の塩化ビニル加工性改良用樹脂とは、ポリメチルメタクリレートを主成分とする塩化ビニル加工性改良樹脂であり、これらのアクリル系の塩化ビニル加工性改良用樹脂として、鐘淵化学工業株式会社製のPA10, PA20, PA30等が知られている。

衝撃強度を高める為にMBS樹脂、塩素化ポリエチレンなどを配合した塩素化塩化ビニル系樹脂組成物は、成形性が低下する傾向にあり、特に表面性が低下する傾向がある。この原因は明らかにはなっていないが、ゴム類の添加に伴って、溶融粘度が高くなり、成形時の剪断発熱が顕著となり、組成物中の低沸点物が揮発し易くなり、これが成形品の表面に付着して曇りなどの不具合を発生すると考えられる。

本発明においては、成形性（流動性）が低下した組成の場合には、表面性改善の為に、塩素化塩化ビニル系樹脂にアクリル系の塩化ビニル加工性改良用樹脂を添加すること、または／及び、平均重合度が650以下の塩化ビニル樹脂を塩素含有量が67～69重量%に後塩素化して得られる塩素化塩化ビニル系樹脂を用いること、が好ましい。

上記アクリル系の塩化ビニル加工性改良用樹脂の含有量としては、0.5～3重量部を含有することが好ましい。これにより耐熱性を維持したままで、表面の曇りがない表面性が格段に優れた、塩素化塩化ビニル系樹脂組成物が得られる。配合するアクリル系の塩化ビニル加工性改良用樹脂の量が0.5重量部未満だと表面の曇りが格段には向上せず、3重量部を越えると塩素化塩化ビニル系樹脂の持つ特性である耐熱性が低下するため好ましくない。更に、上記アクリル系の塩化ビニル加工性改良用樹脂において、0.4グラムをベンゼン100mlに溶かしたときの、30℃での比粘度が1.5未満のアクリル系の塩化ビニル加工性改良用樹脂を用いると、溶融粘度をそれほど上げずに表面の曇りを向上することができるため、加工時の熱安定性を維持できるので更に好ましい。このようなアクリ

リル系の塩化ビニル加工性改良用樹脂として、鐘淵化学工業株式会社製のPA10やPA20が知られている。

本発明では、このような塩素化塩化ビニル系樹脂組成物に加えて、通常の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物に用いられる安定剤・滑剤・充填剤・顔料等を本発明の目的を達成できる範囲内で添加し、温水用継手、高温薬液用継手として用いることができる。

本願発明になる塩素化塩化ビニル系樹脂組成物のうち、アクリル系の塩化ビニル加工性改良用樹脂を添加した組成物は、衝撃強度、耐熱性、成形性が従来組成とほぼ同等で表面性に優れる為、薄肉小型射出成形品から厚肉大型射出成形品まで、広範囲に好適に使用される。さらに、塩素化塩化ビニル系樹脂組成物のうち、衝撃強度は高くはないが、成形性が大巾に優れる組成物は厚肉射出成形品に好適に使用される。

実施例

以下に実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。しかし、本発明は以下の実施例のみに限定されるわけではない。

なお、実施例および比較例中、「部」または「%」は、特に記載のない限り「重量部」または「重量%」である。

(実施例1)

重合度700の塩化ビニル樹脂を後塩素化して塩素化度が66%の塩素化塩化ビニル樹脂を得た。この塩素化塩化ビニル樹脂100部に、衝撃吸収剤としてMBS樹脂全体に占めるブタジエン含有量が70重量%のB56(鐘淵化学工業株式会社製のMBS樹脂)4部、塩素含有量35%のH135(ダイソー社製の塩素化ポリエチレン)2部、ポリメチルメタクリレートを主成分とし、0.4グラムをベンゼン100mlに溶かしたときの、30°Cでの比粘度が0.99のPA10(鐘淵化学工業株式会社製の塩化ビニル加工性改良用樹脂)1重量部、錫系安定剤3.5部、抗酸化剤1部、滑剤3.5部、二酸化チタン4部とカーボンブラック0.04部を加えた。

この配合物をヘンシェルミキサーにてブレンドをおこない均一な配合物を得た。

このブレンド配合物を、200°Cの8インチのロールにて3分間混練し、200°Cのプレス機にて10分間プレス後に切削して試験片を得た。JIS K 7111に準じて23°Cでのシャルピー衝撃試験をおこなったところシャルピー衝撃試験値は49 kg·cm/cm²であった。また、JIS K 7206に準じた1kg荷重でのVicat軟化点は109°C、5kg荷重でのVicat軟化点は100°Cだった。

また、この配合物を50mmの単軸押出機にてダイス温度190°Cでペレット化をおこなった。このペレットの205°Cでの300kg荷重におけるノズル1Φで長さ10mmの高化式B法フロー値は、0.012cc/秒であった。このペレットを50mmスクリューの射出成形機（Toshiba IS-170G-10A）を用い、ノズル温度190°C、シリンダー先端温度185°C、金型温度40°Cの条件で2インチの継手を射出成形したところ、表面性が非常に良好な継手を得ることができた。

尚、通常、耐熱継手用途の組成物の物性としては、衝撃強度と耐熱性、流動性、表面性が重要な要素である。

衝撃強度は、シャルピー衝撃試験値で評価し、15 kg·cm/cm²以上が好ましい。15 kg·cm/cm²未満の場合には、成形体の加工時に割れ等の問題が発生する。

耐熱性は、JIS規格に基づく5kg荷重のVicat軟化点で評価し、95°C以上が必須である。実際の施工後の使用では、耐熱温度が高いほど、温水や薬液を通してしているときの膨らみ等の問題が少なく、更に好ましい。

流動性は、射出成形時の金型での流れの良さを示す高化式B法フロー値で評価し、耐熱継手用途の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物としては、値が高ければ高いほど好ましいが、通常の耐熱継手用途の組成物として、射出成形において良好な流動性をもつためには、高化式B法フロー値が0.008cc/秒以上であることが好ましい。

継手の表面性は目視で曇りがあるか、ないかで良好、曇りに分けて判定した。

これらの判定は、以下の実施例2～9および比較例1～4についても同様である

。 (実施例 2)

MBS樹脂全体に占めるブタジエン含有量が 70 重量%のMBS樹脂を 3 部、 H135 を 3 部もちいるほかは、実施例 1 と同様に配合し、この配合物をヘンシェルミキサーにてブレンドをおこない均一な配合物を得た。

5 このブレンド配合物を、200°C の 8 インチのロールにて 3 分間混練し、200°C のプレス機にて 10 分間プレス後に切削して試験片を得たときのシャルピー衝撃試験値は 37 kg · cm/cm² であり、1 kg 荷重での Vicat 軟化点は 110°C 、5 kg 荷重での Vicat 軟化点は 99°C だった。

また、この配合物を実施例 1 と同じ方法でペレット化をおこなったところ、このペレットの高化式 B 法フロー値は、0.015 cc/秒であった。このペレットを実施例 1 と同じ方法で 2 インチの継手を射出成形したところ、表面が非常に良好な継手を得ることができた。

(実施例 3)

PA10 を 2 部もちいるほかは、実施例 1 と同様に配合し、この配合物をヘンシェルミキサーにてブレンドをおこない均一な配合物を得た。

このブレンド配合物を、200°C の 8 インチのロールにて 3 分間混練し、200°C のプレス機にて 10 分間プレス後に切削して試験片を得たときのシャルピー衝撃試験値は 37 kg · cm/cm² であり、1 kg 荷重での Vicat 軟化点は 110°C 、5 kg 荷重での Vicat 軟化点は 100°C だった。

また、この配合物を実施例 1 と同じ方法でペレット化をおこなったところ、このペレットの高化式 B 法フロー値は、0.009 cc/秒であった。このペレットを実施例 1 と同じ方法で 2 インチの継手を射出成形したところ、表面が非常に良好な継手を得ることができた。

(実施例 4)

25 塩素含有量 36 % の TYRIN 3615P (DuPont Dow Elastomer 社製の塩素化ポリエチレン) 2 部を用い、H135 を使用しないほかは、実施例 1 と同様に配合し、この配合物をヘンシェルミキサーにてブレンドをおこない均一な配合物を得た。

このブレンド配合物を、200°Cの8インチのロールにて3分間混練し、200°Cのプレス機にて10分間プレス後に切削して試験片を得たときのシャルピー衝撃試験値は45 kg·cm/cm²であり、1kg荷重でのVicat軟化点は109°C、5kg荷重でのVicat軟化点は100°Cだった。

5 また、この配合物を実施例1と同じ方法でペレット化をおこなったところ、このペレットの高化式B法フロー値は、0.012cc/秒であった。このペレットを実施例1と同じ方法で2インチの継手を射出成形したところ、表面が非常に良好な継手を得ることができた。

(実施例5)

10 二酸化チタンとカーボンブラックを用いずに、茶色顔料（大日本インキ社製のROWN D-8828）を0.16部用いるほかは、実施例1と同様に配合し、この配合物をヘンシェルミキサーにてブレンドをおこない均一な配合物を得た。

このブレンド配合物を、200°Cの8インチのロールにて3分間混練し、200°Cのプレス機にて10分間プレス後に切削して試験片を得たときのシャルピー衝撃試験値は59 kg·cm/cm²であり、1kg荷重でのVicat軟化点は109°C、5kg荷重でのVicat軟化点は99°Cだった。

また、この配合物を実施例1と同じ方法でペレット化をおこなったところ、このペレットの高化式B法フロー値は、0.012cc/秒であった。このペレットを実施例1と同じ方法で2インチの継手を射出成形したところ、表面が非常に良好な継手を得ることができた。

(実施例6)

重合度700の塩化ビニル樹脂を後塩素化して得られた塩素化度が67%の塩素化塩化ビニル樹脂100部を用いるほかは、実施例1と同様に配合し、この配合物をヘンシェルミキサーにてブレンドをおこない均一な配合物を得た。

このブレンド配合物を、200°Cの8インチのロールにて3分間混練し、200°Cのプレス機にて10分間プレス後に切削して試験片を得たときのシャルピー衝撃試験値は49 kg·cm/cm²であり、1kg荷重でのVicat軟化点

は113°C、5kg荷重でのVicat軟化点は102°Cだった。

また、この配合物を実施例1と同じ方法でペレット化をおこなったところ、このペレットの高化式B法フロー値は、0.010cc/秒であった。このペレットを実施例1と同じ方法で2インチの継手を射出成形したところ、表面が非常に良好な継手を得ることができた。

(実施例7)

重合度600の塩化ビニル樹脂を後塩素化して得られた塩素化度が68%の塩素化塩化ビニル樹脂100部を用いて、加工性改良剤のPA10を添加しないほかは、実施例1と同様に配合し、この配合物をヘンシェルミキサーにてブレンドをおこない均一な配合物を得た。

このブレンド配合物を、200°Cの8インチのロールにて3分間混練し、200°Cのプレス機にて10分間プレス後に切削して試験片を得たときのシャルピー衝撃試験値は33kg·cm/cm²であり、1kg荷重でのVicat軟化点は118°C、5kg荷重でのVicat軟化点は107°Cだった。

また、この配合物を実施例1と同じ方法でペレット化をおこなったところ、このペレットの高化式B法フロー値は、0.019cc/秒であった。このペレットを実施例1と同じ方法で2インチの継手を射出成形したところ、表面が非常に良好な継手を得ることができた。

(実施例8)

重合度600の塩化ビニル樹脂を後塩素化して得られた塩素化度が68%の塩素化塩化ビニル樹脂100部を用いて、加工性改良剤のPA10を添加しないで、滑剤量を4部に增量したほかは、実施例1と同様に配合し、この配合物をヘンシェルミキサーにてブレンドをおこない均一な配合物を得た。

このブレンド配合物を、200°Cの8インチのロールにて3分間混練し、200°Cのプレス機にて10分間プレス後に切削して試験片を得たときのシャルピー衝撃試験値は29kg·cm/cm²であり、1kg荷重でのVicat軟化点は118°C、5kg荷重でのVicat軟化点は106°Cだった。

また、この配合物を実施例1と同じ方法でペレット化をおこなったところ、こ

のペレットの高化式B法フロー値は、0.020 c c /秒であった。このペレットを実施例1と同じ方法で2インチの継手を射出成形したところ、表面が非常に良好な継手を得ることができた。

(実施例9)

5 重合度600の塩化ビニル樹脂を後塩素化して得られた塩素化度が68%の塩素化塩化ビニル樹脂100部を用いて、加工性改良剤のPA10の代わりにPA20（鐘淵化学工業株式会社製の塩化ビニル加工性改良用樹脂）を1部添加したほかは、実施例1と同様に配合し、この配合物をヘンシェルミキサーにてブレンドをおこない均一な配合物を得た。

10 このブレンド配合物を、200°Cの8インチのロールにて3分間混練し、200°Cのプレス機にて10分間プレス後に切削して試験片を得たときのシャルピー衝撃試験値は26 k g · c m / c m²であり、1 k g 荷重でのVicat軟化点は118°C、5 k g 荷重でのVicat軟化点は106°Cだった。

また、この配合物を実施例1と同じ方法でペレット化をおこなったところ、このペレットの高化式B法フロー値は、0.016 c c /秒であった。このペレットを実施例1と同じ方法で2インチの継手を射出成形したところ、表面が非常に良好な継手を得ることができた。

(実施例10)

MB S樹脂中のブタジエン含有量が46重量%であるMB S樹脂を、6重量部使用した以外には実施例8と同様に配合し、この配合物をヘンシェルミキサーにてブレンドをおこない均一な配合物を得た。

このブレンド配合物を、200°Cの8インチのロールにて3分間混練し、200°Cのプレス機にて10分間プレス後に切削して試験片を得たときのシャルピー衝撃試験値は29 k g · c m / c m²であり、1 k g 荷重でのVicat軟化点は116°C、5 k g 荷重でのVicat軟化点は104°Cであった。

また、この配合物を実施例1と同じ方法でペレット化をおこなったところ、このペレットの高化式B法フロー値は、0.017 c c /秒であった。このペレットを実施例8と同じ方法で2インチの継手を射出成形したところ、表面が非常に

良好な継手を得ることができた。

(実施例 1 1)

MBS 樹脂中のブタジエン含有量が 4.6 重量%である MBS 樹脂を、4 重量部使用した以外には実施例 1 0 と同様に配合し、この配合物をヘンシェルミキサーにてブレンドをおこない均一な配合物を得た。

このブレンド配合物を、200 °C の 8 インチのロールにて 3 分間混練し、200 °C のプレス機にて 10 分間プレス後に切削して試験片を得たときのシャルピー衝撃試験値は 20 k g · cm / cm² であり、1 k g 荷重での Vicat 軟化点は 118 °C、5 k g 荷重での Vicat 軟化点は 106 °C であった。

また、この配合物を実施例 1 と同じ方法でペレット化をおこなったところ、このペレットの高化式 B 法フロー値は、0.020 c c / 秒であった。このペレットを実施例 8 と同じ方法で 2 インチの継手を射出成形したところ、表面が非常に良好な継手を得ることができた。

(比較例 1)

衝撃吸収剤としてブタジエン含有量 70 % の B 5 6 (鐘淵化学工業株式会社製の MBS 樹脂) 6 部だけを用い、塩素化塩化ポリエチレンと塩化ビニル加工性改良用樹脂を用いないほかは、実施例 1 と同様に配合し、この配合物をヘンシェルミキサーにてブレンドをおこない均一な配合物を得た。

このブレンド配合物を、200 °C の 8 インチのロールにて 3 分間混練し、200 °C のプレス機にて 10 分間プレス後に切削して試験片を得たときのシャルピー衝撃試験値は 45 k g · cm / cm² であり、1 k g 荷重での Vicat 軟化点は 110 °C、5 k g 荷重での Vicat 軟化点は 99 °C であった。

また、この配合物を実施例 1 と同じ方法でペレット化をおこなったところ、このペレットの高化式 B 法フロー値は、0.013 c c / 秒であった。このペレットを実施例 1 と同じ方法で 2 インチの継手を射出成形したところ、表面に曇りがある継手しか得られなかつた。

(比較例 2)

塩化ビニル加工性改良用樹脂を除いたほかは、実施例 1 と同様に配合し、この

配合物をヘンシェルミキサーにてブレンドをおこない均一な配合物を得た。

このブレンド配合物を、200°Cの8インチのロールにて3分間混練し、200°Cのプレス機にて10分間プレス後に切削して試験片を得たときのシャルピー衝撃試験値は39 kg·cm/cm²であり、1 kg荷重でのVicat軟化点は109°C、5 kg荷重でのVicat軟化点は99°Cであった。

また、この配合物を実施例1と同じ方法でペレット化をおこなったところ、このペレットの高化式B法フロー値は、0.014cc/秒であった。このペレットを実施例1と同じ方法で2インチの継手を射出成形したところ、表面に曇りがある継手しか得られなかつた。

10 (比較例3)

重合度700の塩化ビニル樹脂を後塩素化して得られた塩素化度が67%の塩素化塩化ビニル樹脂100部を用いて、衝撃吸収剤としてブタジエン含有量70%のB56（鐘淵化学工業株式会社製のMBS樹脂）6部だけを用い、塩素化ポリエチレンと塩化ビニル加工性改良用樹脂を用いないほかは実施例1の配合で配合し、この配合物をヘンシェルミキサーにてブレンドをおこない均一な配合物を得た。

このブレンド配合物を、200°Cの8インチのロールにて3分間混練し、200°Cのプレス機にて10分間プレス後に切削して試験片を得たときのシャルピー衝撃試験値は41 kg·cm/cm²であり、1 kg荷重でのVicat軟化点は114°C、5 kg荷重でのVicat軟化点は103°Cであった。

また、この配合物を実施例1と同じ方法でペレット化をおこなったところ、このペレットの高化式B法フロー値は、0.007cc/秒であった。このペレットを実施例1と同じ方法で2インチの継手を射出成形したところ、表面に曇りがある継手しか得られなかつた。

25 (比較例4)

重合度700の塩化ビニル樹脂を後塩素化して得られた塩素化度が67%の塩素化塩化ビニル樹脂100部を用いて、塩化ビニル加工性改良用樹脂を用いないほかは実施例1の配合で配合し、この配合物をヘンシェルミキサーにてブレンド

をおこない均一な配合物を得た。

このブレンド配合物を、200°Cの8インチのロールにて3分間混練し、200°Cのプレス機にて10分間プレス後に切削して試験片を得たときのシャルピー衝撃試験値は48 kg·cm/cm²であり、1kg荷重でのVicat軟化点5は113°C、5kg荷重でのVicat軟化点は103°Cであった。

また、この配合物を実施例1と同じ方法でペレット化をおこなったところ、このペレットの高化式B法フロー値は、0.008cc/秒であった。このペレットを実施例1と同じ方法で2インチの継手を射出成形したところ、表面に曇りがある継手しか得られなかつた。

10 (比較例5)

比較例3のMB S樹脂の代わりに、MB S樹脂全体に占めるブタジエン含有量が46重量%であるMB S樹脂6重量部を使用した以外には、比較例3と同様に配合し、この配合物をヘンシェルミキサーにてブレンドをおこない均一な配合物を得た。

15 このブレンド配合物を、200°Cの8インチのロールにて3分間混練し、200°Cのプレス機にて10分間プレス後に切削して試験片を得たときのシャルピー衝撃試験値は29 kg·cm/cm²であり、1kg荷重でのVicat軟化点は115°C、5kg荷重でのVicat軟化点は104°Cであった。

また、この配合物を実施例1と同じ方法でペレット化をおこなったところ、このペレットの高化式B法フロー値は、0.013cc/秒であった。このペレットを比較例3と同じ方法で2インチの継手を射出成形したところ、表面に曇りがある継手しか得られなかつた。

(比較例6)

比較例3のMB S樹脂の代わりに、MB S樹脂全体に占めるブタジエン含有量25が54重量%であるMB S樹脂6重量部を使用した以外には、比較例3と同様に配合し、この配合物をヘンシェルミキサーにてブレンドをおこない均一な配合物を得た。

このブレンド配合物を、200°Cの8インチのロールにて3分間混練し、20

0°Cのプレス機にて10分間プレス後に切削して試験片を得たときのシャルピー衝撃試験値は29 kg·cm/cm²であり、1kg荷重でのVicat軟化点は115°C、5kg荷重でのVicat軟化点は104°Cだった。

また、この配合物を実施例1と同じ方法でペレット化をおこなったところ、このペレットの高化式B法フロー値は、0.012cc/秒であった。このペレットを比較例3と同じ方法で2インチの継手を射出成形したところ、表面に曇りがある継手しか得られなかつた。

(比較例7)

比較例4のMB S樹脂の代わりに、MB S樹脂全体に占めるブタジエン含有量が70重量%であるMB S樹脂5重量部を使用した以外には、比較例4と同様に配合し、この配合物をヘンシェルミキサーにてブレンドをおこない均一な配合物を得た。

このブレンド配合物を、200°Cの8インチのロールにて3分間混練し、200°Cのプレス機にて10分間プレス後に切削して試験片を得たときのシャルピー衝撃試験値は60 kg·cm/cm²であり、1kg荷重でのVicat軟化点は115°C、5kg荷重でのVicat軟化点は103°Cであった。

また、この配合物を実施例1と同じ方法でペレット化をおこなったところ、このペレットの高化式B法フロー値は、0.011cc/秒であった。このペレットを実施例1と同じ方法で2インチの継手を射出成形したところ、表面に曇りがある継手しか得られなかつた。

(比較例8)

比較例7の、MB S樹脂全体に占めるブタジエン含有量が70重量%であるMB S樹脂4重量部、塩素含有量35%のH135（ダイソー社製の塩素化ポリエチレン）を3重量部、使用した以外には、比較例7と同様に配合し、この配合物をヘンシェルミキサーにてブレンドをおこない均一な配合物を得た。

このブレンド配合物を、200°Cの8インチのロールにて3分間混練し、200°Cのプレス機にて10分間プレス後に切削して試験片を得たときのシャルピー衝撃試験値は55 kg·cm/cm²であり、1kg荷重でのVicat軟化

点は114°C、5kg荷重でのVicat軟化点は103°Cであった。

また、この配合物を実施例1と同じ方法でペレット化をおこなったところ、このペレットの高化式B法フロー値は、0.011cc/秒であった。このペレットを実施例1と同じ方法で2インチの継手を射出成形したところ、表面に曇りがある継手しか得られなかつた。

上記の実施例1～実施例11の結果を表1に、比較例1～比較例8の結果を表2に、まとめた。

産業上の利用可能性

10 本発明の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物によれば、耐熱性、耐衝撃強度と成形性を保持したまま、表面に曇りのない良好な表面性を有する射出成形体を得ることができるので、継手等の用途に有用である。

15

20

25

三

請求の範囲

1. 塩化ビニル系樹脂を塩素含有量が 62～70重量%に後塩素化して得られる塩素化塩化ビニル系樹脂 100重量部に対して、MBS樹脂を 2～9重量部、塩素化ポリエチレンを 0.5～3重量部、配合してなることを特徴とする、射出成形用塩素化塩化ビニル系樹脂組成物。
2. 請求項 1 記載の配合に、更に、アクリル系の塩化ビニル加工性改良用樹脂を 0.5～3重量部配合してなることを特徴とする、請求項 1 に記載の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物。
3. 平均重合度が 650以下の塩化ビニル系樹脂を塩素含有量が 67～69重量%に後塩素化して得られる塩素化塩化ビニル系樹脂を用いることを特徴とする、請求項 1 あるいは 2 のいずれかに記載の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物。
4. MBS樹脂のブタジエン含有量が 60重量%より大きいことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物。
5. 塩素化ポリエチレンの塩素含有量が 20～45重量%であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物。
6. アクリル系の塩化ビニル加工性改良用樹脂がポリメチルメタクリレートを主成分とし、0.4グラムをベンゼン 100mL に溶かしたときの、30℃での比粘度が 1.5 を上回らないことを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物。
7. 5kg 苛重での Vicat 軟化点が 105℃以上であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物。
8. 塩素化塩化ビニル系樹脂 100部に対するポリブタジエン含有量が 1重量部以上 6重量部以下であることを特徴とする請求項 2～7 のいずれかに記載の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物。
9. 耐熱継手用途であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載の塩素化塩化ビニル系樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L27/24//C08L27/24, C08L55:00, C08L23:28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L27/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-241563 A (Kaneka Corp.), 28 August, 2002 (28.08.02), Claims; Par. No. [0015]; examples & WO 02/64675 A1	1-2, 5-9
X Y	JP 2001-19818 A (Tokuyama Seisui Kogyo Kabushiki Kaisha), 23 January, 2001 (23.01.01), Claims; Par. Nos. [0013], [0018] to [0020], [0024] (Family: none)	1, 3-5, 7-9 2
X Y	JP 49-18102 B (Dynamit Nobel AG.), 06 May, 1974 (06.05.74), Claims; column 3, lines 22 to 27, column 3, line 42 to column 4, line 11 & FR 2008674 A1 & GB 1234135 A & DE 1769376 A1	1, 5, 7, 8 2

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 July, 2004 (08.07.04)Date of mailing of the international search report
27 July, 2004 (27.07.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/005578

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 59-108055 A (Nippon Carbide Industries Co., Ltd.), 22 June, 1984 (22.06.84), Claims; page 4, upper right column line 16 to lower left column, line 5; page 5, upper left column, line 6 to upper right column, line 2; page 9, upper left column, line 4 to upper right column, line 5 (Family: none)	1,5,7,9 2
X Y	JP 8-113685 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 07 May, 1996 (07.05.96), Claims; Par. Nos. [0018], [0026], [0034] (Family: none)	1,5,7,9 2
X Y	JP 10-287782 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 27 October, 1998 (27.10.98), Claims; Par. No. [0017] (Family: none)	1,5,7 2
Y	JP 60-177061 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 11 September, 1985 (11.09.85), Claims; examples (Family: none)	2
Y	JP 60-177062 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 11 September, 1985 (11.09.85), Claims; examples (Family: none)	2
A	JP 2-105842 A (Dainippon Ink And Chemicals, Inc.), 18 April, 1990 (18.04.90), Claims; examples (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08L27/24//C08L27/24, C08L55:00, C08L23:28

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08L27/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-241563 A (鐘淵化学工業株式会社) 2002.08.28, 特許請求の範囲、【0015】、実施例 & WO 02/64675 A1	1-2, 5-9
X Y	JP 2001-19818 A (徳山積水工業株式会社) 2001.01.23, 特許請求の範囲、【0013】、【0018】～【0020】、【0024】段落 (ファミリーなし)	1, 3-5, 7-9 2

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.07.2004

国際調査報告の発送日

27.7.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

宮本 純

4 J 3041

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C(続き) . 関連すると認められる文献	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*		
X	JP 49-18102 B (ディナミート・ノーベル・アクチエンゲゼルシャフト) 1974. 05. 06, 特許請求の範囲、第3欄第22行から第27行、第3欄第42行第4欄第11行	1, 5, 7, 8
Y	& FR 2008674 A1 & GB 1234135 A & DE 1769376 A1	2
X	JP 59-108055 A (日本カーバイド工業株式会社) 1984. 06. 22, 特許請求の範囲、第4頁右上欄第16行から左下欄第5行、第5頁左上欄第6行から右上欄第2行、第9頁左上欄第4行から右上欄第5行 (ファミリーなし)	1, 5, 7, 9
Y		2
X	JP 8-113685 A (積水化学工業株式会社) 1996. 05. 07, 特許請求の範囲、【0018】、【0026】、【0034】段落 (ファミリーなし)	1, 5, 7, 9
Y		2
X	JP 10-287782 A (積水化学工業株式会社) 1998. 10. 27, 特許請求の範囲、【0017】段落 (ファミリーなし)	1, 5, 7
Y		2
Y	JP 60-177061 A (積水化学工業株式会社) 1985. 09. 11, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	2
Y	JP 60-177062 A (積水化学工業株式会社) 1985. 09. 11, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	2
A	JP 2-105842 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1990. 04. 18, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-9